

КИМЁ

УДК 630. 863:547.723.

**РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА-ДИФА
ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОН-ДИФА ҲОСИЛ БЎЛИШ РЕАКЦИЯСИ
REACTION OF FORMATION OF DIFURFURILIDENACETONE – DIFA****М.Ахмадалиев****Аннотация**

Мақолада фурфурол билан ацетоннинг конденсация маҳсулоти - (ДИФА) дифурфурилиденацетоннинг ҳосил бўлишига таъсир этувчи омиллар тадқиқ этилиб, такомиллашган ДИФА-М олиш технологияси ёритилган.

Аннотация

В статье исследованы факторы, влияющие на образование продукта конденсации фурфурола с ацетоном - дифурфурилиденацетона (ДИФА), а также изложена усовершенствованная технология получения ДИФА-М.

Annotation

In the article reaction for the condensation furfural with acetone DIFA difurfurilidenacetone is investigated, explaining the factors the condensation furfural with acetone DIFA-M.

Таянч сўз ва иборалар: фурфурол, ацетон, конденсация, ДИФА, ДИФА-М ҳосил қилдириш технологияси, хроматография.

Ключевые слова и выражения: фурфурол, ацетон, конденсация, образование ДИФА, технология получения ДИФА-М, хроматография.

Key words and expressions: furfural, acetone, condensation, formation of DIFA, technology of getting DIFA-M, chromatography.

На практике процесс взаимодействия фурфурола с ацетоном используется для получения мономеров ФАМ и ДИФА [1-3]. Полимеры на основе ДИФА характеризуются высокой термостойкостью и практически универсальной устойчивостью к воздействию различных агрессивных сред. На основе ДИФА получают стеклопластики, углепластики, совмещённые смолы, графитопласты упорных колец, химически стойких футеровочных плит и т.д.

Согласно существующему технологическому режиму, мономер ДИФА получают путем дозирования фурфурольно-ацетоновой смеси (в молярном соотношении 2:1) в охлажденный водно-спиртовой раствор гидроокиси натрия и получают мономер ДИФА. После нейтрализации образовавшуюся суспензию подают в центрифугу или нутч-фильтр для фильтрации и промывки мономера ДИФА [4].

Промышленное воспроизведение описанного процесса, однако, сталкивается с рядом трудностей. Так, для его проведения требуется большое количество этилового спирта, а также включение в технологическую схему двух реакторов, холодильной установки, центрифуги, продолжительность процесса при этом составляет 34÷35 ч. Все это обуславливает высокую стоимость мономера ДИФА. Внедрению

процесса в промышленное производство мешает также большое количество сточных вод (13÷14 т. на 1 т. готового продукта), а также необходимость регенерации этилового спирта.

Следует учесть, что полимерные материалы на основе мономера ФАМ, содержащего 55÷65% МФА (монофурфурилиденацетон) и 35÷45 % (дифурфурилиденацетон) ДИФА, имеют низкую теплостойкость, чем полимерные материалы на основе мономера ДИФА, в среднем на (60÷80) °С. Поэтому можно было предположить, что полимерные материалы на основе композиций, содержащих 85÷95 % ДИФА и 5÷10 % МФА, будут незначительно отличаться по теплостойкости от полимеров на основе ДИФА и могут применяться наравне с ними или вместо них. Исходя из этого, авторы данной статьи исследовали факторы, влияющие на проведение реакции конденсации фурфурола с ацетоном на скорость образования ДИФА и состав получаемых при этом композиций.

Экспериментальная часть.

Для исследования использовали фурфурол: температура кипения 69÷70,5°С при 3866 Па; d_4^{20} -1,1594; n_D^{20} -1,5252; кислотное

М.Ахмадалиев – ФерГУ, кандидат химических наук, доцент.

число $0,01 \div 0,02$ мг/КОН, а также ацетон: температура кипения 56°C ; $d_{420}^{20} - 0,7908$.

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную водяной рубашкой, механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и проботборником, загружали 192 г (2 моль) фурфурола, 18 г (1 моль) воды и 58 г (1 моль) ацетона. Полученную смесь перемешивали в течение $3 \div 5$ мин и при температуре $23 \div 25^\circ\text{C}$ в нее вводили 1,5 мл катализатора 20%-ного водного раствора едкого натра, через 5 мин добавляли еще 0,5 мл этого катализатора. Вследствие протекания экзотермической реакции конденсации фурфурола с ацетоном температура смеси начинала возрастать. При достижении определенной для данного опыта температуры ее стабилизировали путем подачи в рубашку из ультратермостата воды, нагретой до нужной температуры, и в этих условиях проводили конденсацию. Температуру реакционной смеси варьировали в интервале $35 \div 85^\circ\text{C}$.

Периодически отбирали пробы реакционной смеси, разбавляли этиловым спиртом, быстро охлаждали и анализировали их на хроматографе «Цвет 100». Анализ проводили по программному режиму: начальная температура 100°C , конечная 350°C , скорость подъема температуры $34^\circ/\text{мин}$ (колонка длиной 2 м и диаметром 4 мм, наполненная хромосорб-В с 10 % силикона Е-301) [5].

В процессе реакции наблюдали за образованием ДИФА и МФА. Скорость

образования МФА в разных стадиях процесса неодинакова, в начальной стадии (в первые $15 \div 20$ минут образуется основное его количество, в дальнейшем наблюдается его расходование). Постепенное увеличение скорости образования ДИФА в реакционной смеси происходит с относительно малой скоростью при $35^\circ\text{C} \rightarrow 13$ ммоль/мин., а при 55°C это значение достигается всего 16 ммоль/мин, однако с увеличением температуры реакционной массы от 55° до 85°C наблюдается увеличение скорости образования ДИФА до 32 ммоль/мин. Скорость образования ДИФА прямо пропорционально температуре процесса, на протяжении всего интервала температуры и увеличение температуры реакционной среды на десять градусов вызывает увеличение содержания ДИФА в конечной смеси на $6 \div 8\%$.

Вода применяется для частичного отвода тепла, выделяющегося в процессе экзотермической реакции конденсации фурфурола с ацетоном, а также для получения продуктов со стабильными свойствами. Известно, что если в процессе конденсации фурфурола с ацетоном не ввести определенное количество воды, то произойдет бурное неуправляемое протекание экзотермической реакции, которое приведет к переброске реакционной массы. Было исследовано также влияние количества вводимой воды на скорость образования ДИФА при конденсации фурфурола с ацетоном в молярном соотношении 2:1 (рис.1).

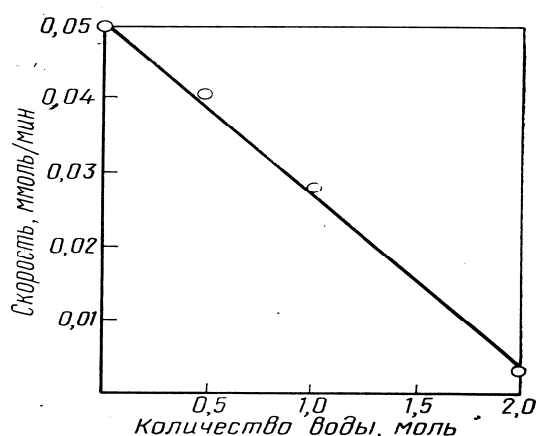


Рис-1. Влияние количества воды в реакционной смеси на (20 мин.) начальную скорость образования ДИФА.

Как было показано (рис-1), введение воды в начальной 20- минутной конденсации, снижает скорость образования ДИФА, что в

конечном итоге вызывает уменьшение содержания ДИФА в готовом продукте. Проведение процесса конденсации

КИМЁ

фурфурола с ацетоном без добавления воды обогащает реакционную смесь ДИФА до

92÷95%. Это особенно проявляется при высоких температурах (рис.2).

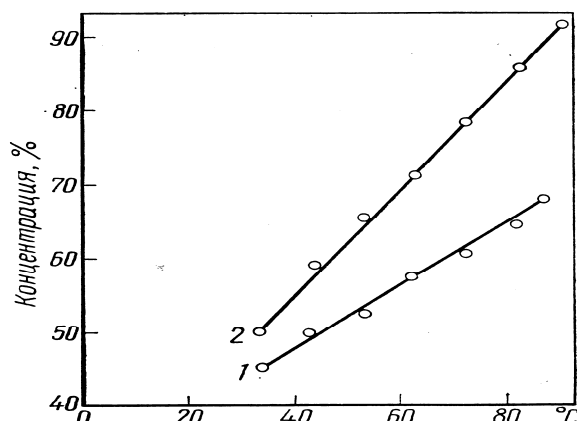


Рис-2. Влияние температуры реакции на содержание ДИФА в реакционной смеси через 30 мин.: 1кр.1-моль воды через 2кр. без воды.

С целью получения максимального содержания ДИФА в конечном продукте, проводили конденсацию двух молей фурфурола с одним молем ацетона при температуре $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ в присутствии 6,25 моля гидроокиси натрия, водно-спиртовом растворе (рис-3). В исследуемых системах как МФА с фурфуролом (рис-3, кр.1), так и конденсация двух молей фурфурола с одним молем ацетона (рис-3, кр.2), с увеличением

количества спирта скорость образования ДИФА увеличивается. Таким образом было выяснено, что для усовершенствования технологии получения мономера с максимальным содержанием ДИФА, необходимо вести процесс при температуре $(80-90)^\circ\text{C}$, в присутствии водно-спиртового раствора гидроокиси натрия при мольном соотношении фурфурола к ацетону 2:1 соответственно.

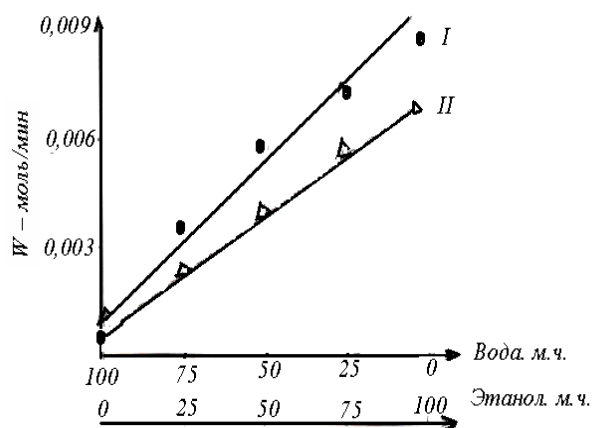


Рис-3. Скорость образования ДИФА в зависимости от соотношения воды к спирту в присутствии 6,25 ммоль гидроокиси натрия при 30°C :
I – Скорость образования ДИФА в реакции МФА с фурфуролом;
II – Скорость образования ДИФА в реакции фурфурола с ацетоном;

Процесс конденсации фурфурола с ацетоном проводили в трех полых колбах, снабженных механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали фурфурол и ацетон в соотношении 2:1, затем добавляли 3 г. 20% - ного спиртового раствора NaOH (в три приема).

Температуру экзотермической реакции поддерживали на уровне $75-90^\circ\text{C}$ с помощью

водяного охлаждения и проводили конденсацию в течение 60 минут и сушили при температуре $95-100^\circ\text{C}$ при остаточном давлении $10,7-13,3$ кПа.

В полученном мономере содержание ДИФА 92÷98% и продуктов частичного осмоления, остальные - реакционные массы. Эта смесь условно была названа мономером ДИФА-М, в котором были разработаны и

выпущены опытные партии мономера ДИФА-М. Сравнительная характеристика мономера ДИФА и ДИФА-М приведена в таблице 1.

Таблица 1.

Сравнительная характеристика ДИФА и ДИФА-М

п/п №	Наименование показателей	По существующему технологическому процессу получения ДИФА	По новому технологическому процессу получения ДИФА-М
1	Содержание фурфурола, %	отсутствует	Отсутствует
2	Содержание ДИФА, %	80-90	92-98
3	Содержание золы, %	0.3÷0.6	0.1÷0.2
4	Температура пл., °C	54÷58	57÷61
5	pH водной вытяжки	5.0÷6,5	7,5÷8,5
6	Внешний вид	Порошок желтого или оранжевого цвета	Иглообразные кристаллы оранжевого цвета
7	Срок хранения, месяц	3÷4	12÷18
8	Растворимость в спирте	Полная	Полная
Расход исходных компонентов на тонну мономера			
9	Фурфурол 100%-й, кг	897,2	897,2
10	Ацетон 100%-й, кг	271,0	271,0
11	Едкий натр. 100%-й, кг 95÷100	50÷55	3,0÷4,0
12	Этанол 100%-й, кг	800÷805	12÷11
13	Кислота серная 100%-ная для нейтрализации, кг	40÷45	Не нейтрализует
14	Вода для промывки, кг	12.000÷13.000	Не промывается
15	Образование сточных вод, кг Кг	13.000÷14.000	200÷220
16	Общая затрата времени, ч.	32÷35	3,5÷4,0
	Выход мономера от теоретического, %	75÷90	90÷98

Таким образом разработан принципиально новый технологический процесс получения мономера ДИФА-М, полимерные композиции на основе которого имеют высокую теплостойкость, улучшенные адгезионные свойства по отношению к

таким наполнителям, как графит, стекло, гравий, песок и др. Полимерные композиции на основе мономера ДИФА-М имеют высокие физико-механические свойства и химическую стойкость (таблица 2).

Таблица 2.

Сравнительные свойства полимербетона и графитопласта на основе ДИФА и ДИФА-М

Тип связующего	Содержание ДИФА, %	Уд. уд. вязкость КДЖ/м²	Разрушающее напряжение МПА при:		Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостойкость по Мартенсу, С°
			изгибе	сжатии		
Полимербетоны						
ФАМ	45±5	2-3	25-35	80-100	-	110-130
ДИФА	80±5	2-2,5	23-34	92-120	-	150-180
ДИФА-М	85±5	2-3	30-36	120-130	-	160-200
Графитопласты						
ФАМ	45±5	2-3	26-34	60-100	200-300	150-200
ДИФА	80±5	2-3	30-35	100-120	250-300	230-280
ДИФА-М	92±5	2,5-3,8	34-38	110-130	300-350	250-300

При получении полимербетонов предварительно подогревается масса до температуры $60 \pm 1^\circ\text{C}$ с целью расплавления мономеров ДИФА и ДИФА-М.

Проведенные сравнительные исследования свойств отвержденных образцов полимеров на основе ДИФА и ДИФА-М (табл.3) показывают, что они находятся примерно на одинаковом уровне. Приведенные в табл.3 результаты испытания графитопласта на стойкость в агрессивных средах в течение 500 часов, показали высокую

стойкость в испытанной среде. На основании проведенных экспериментальных исследований факторы, влияющие на образование ДИФА, дали возможность усовершенствовать технологический процесс получения мономера ДИФА, а полимерные материалы на основе нового мономера ДИФА-М по усовершенствованным технологическим методам имеют значительно высокое физико-механическое свойство и химическую стойкость.

Таблица 3.

Сравнительные свойства отвержденных ненаполненных полимеров ДИФА и ДИФА-М.

Наименование показателей	ДИФА		ДИФА-М	
	3% БСК	3% SnC1 ₂	3% БСК	3% SnC1 ₂
Разрушающее напряжение, при: сжатии, МПа при; стат. изгибе, МПа	63,0 26,9	69,0 24,5	69,4 27,0	80,0 32,0
Уд. ударная вязкость, кДж/м	1,5	1,8	1,8	2,5
Теплостойкость по Мартенсу, К	633	663	650	670
Твёрдость по Бринеллю, МПа	278	266	258	264,3
КТЛР град. ГОСТ 12020	8,9	9,5	9,1	9,7
H ₂ SO ₄ . 10% водный раствор	Хор	Хор	хор	Хор
H ₂ SO ₄ . 70% водный раствор	Хор	Хор	хор	Хор
NaOH, 10% водный раствор	удов	Хор	хор	Хор
NaOH, 40% водный раствор	Хор	Хор	хор	Хор

References:

1. Axmadaliev M.A., Mamatov Yu.M., Kojevnikov V.S. Spособ polucheniya furfuroľno-atsetonovyx monomerov. 23.03.1981 g. DSP.
2. Axmadaliev M.A., Mamatov Yu.M., Spособ polucheniya difurfurilidenatsetona. Avt. svid. 27.03. 1981 g. DSP.
3. Axmadaliev M.A. Issledovanie kondensatsii furfurola s atsetonom. «FarDU. Ilmiy xabarlar-Nauchnyy vestnik. FerGU» jurnali. - 2015, № 4.
4. Mamatov Yu.M.i dr. Ximicheskaya promyshlennost. -1973, №8.
5. Axmadaliev M.A. FarDU, Respublika yosh olim va iqtidorli talabalarning "Ilm-zakovatimiz senga, ona Vatan!" mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumani materiallari. – Farg'ona, 2015.

(Рецензент: А.Ибрагимов, доктор химических наук, профессор).